

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105599

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

C22C 38/00

C22C 38/40

C22C 38/52

(21)Application number : 2000-293012

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 26.09.2000

(72)Inventor : OGAWA KAZUHIRO

YUKI HIDEAKI

TAKEDA KIYOKO

TOMITA TOSHIRO

## (54) HIGHLY CORROSION RESISTANT LOW THERMAL EXPANSION ALLOY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a Cr-containing highly corrosion resistant low thermal expansion alloy having a sufficiently low linear expansion coefficient, excellent in cost effectiveness and suitable as the material for structural purpose.

SOLUTION: This highly corrosion resistant low thermal expansion alloy has a composition containing  $\leq 0.5\%$  C,  $\leq 0.6\%$  Si,  $\leq 1.5\%$  Mn,  $\leq 0.02\%$  P,  $\leq 0.01\%$  S, 2 to 25% Cr, 10 to 50% Ni and 0.04% N, and the balance substantially Fe and satisfies the inequality of  $-10 \leq (\text{Cr} + 8\text{Fe} + 10\text{Ni} - 870) / (2 + 3.3\text{C} + 7.2\text{N}) \leq 5$  and the inequality of  $(2.7\text{Cr} + 2.2\text{Ni} - 70) / (2 + 3.3\text{C} + 7.2\text{N}) \leq 13$ .

C  
Si  
Mn  
P  
Ni  
Cr  
S  
N

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] By mass %, less than [ Si:0.6% ], less than [ Mn:1.5% ], P:0.02% or less, S:0.01% or less, Cr:2-25%, nickel:10-50%, and N:0.04% or less are included C:0.5% or less, and the remainder is (1) type of the following consisting [ and ] of Fe substantially, and (2). High anticorrosion low-feeve expansion alloy with which are satisfied of a formula.

-  $10 \leq (Cr+8Fe+10nickel-870) / A \leq 5$  ... (1)  $(2.7Cr+2.2nickel-70) / A \leq 13$  ..... (2), however A are following (9). It considers as the value calculated by the formula.

$A=2+3.3C+7.2N$  ..... (9) Here, it is (1). A formula and (2) A formula and (9) The symbol of element in a formula means the content (mass %) of each element contained in an alloy.

[Claim 2] By mass %, C:0.5% or less, less than [ Si:0.6% ], less than [ Mn:1.5% ], P:0.02% or less, S:0.01% or less, Cr:2-25%, nickel:10-50%, N:0.04% or less is included. Further Mo:0.1-2%, Nb:0.05-4%, Ti: One sort chosen from from while of 0.05-4% and Zr:0.05-4%, or two sorts or more are included, and the remainder is (3) of the following consisting [ and ] of Fe substantially. A formula and (4) High anticorrosion low-feeve expansion alloy with which are satisfied of a formula.

-  $10 \leq (Cr+8Fe+10nickel-870) / B \leq 5$  ... (3)  $(2.7Cr+2.2nickel-70) / B \leq 13$  ..... (4) However, B is taken as the value calculated by the following (10) types.

$B=2+3.3C+7.2N+0.08(Mo+Nb+Zr)+0.15Ti$  ... (10) Here, it is (3). A formula and (4) The symbol of element in a formula and (10) types means the content (mass %) of each element contained in an alloy.

[Claim 3] By mass %, less than [ Si:0.6% ], less than [ Mn:1.5% ], P:0.02% or less, S:0.01% or less, Cr:2-25%, nickel:10-50%, Co:0.8-30%, and N:0.04% or less are included C:0.5% or less, and the remainder is (5) of the following consisting [ and ] of Fe substantially. A formula and (6) High anticorrosion low-feeve expansion alloy with which are satisfied of a formula.

-  $10 \leq (Cr+8Fe+10nickel+9Co-870) / A \leq 5$  ... (5)  $(2.7Cr+2.2nickel-Co-70) / A \leq 13$  ..... (6)

Correcting, A is following (9). It considers as the value calculated by the formula.

$A=2+3.3C+7.2N$  ..... (9) Here, it is (5). A formula and (6) A formula and (9) The symbol of element in a formula means the content (mass %) of each element contained in an alloy.

[Claim 4] By mass %, C:0.5% or less, less than [ Si:0.6% ], less than [ Mn:1.5% ], P:0.02% or less, S:0.01% or less, Cr:2-25%, nickel:10-50%, Co:0.8-30% and N:0.04% or less are included. Further Mo:0.1-2%, Nb: One sort chosen from from while of 0.05-4%, Ti:0.05-4%, and Zr:0.05-4%, or two sorts or more are included, and the remainder is (7) of the following consisting [ and ] of Fe substantially. A formula and (8) High anticorrosion low-feeve expansion alloy with which are satisfied of a formula.

-  $10 \leq (Cr+8Fe+10nickel+9Co-870) / B \leq 5$  ... (7)  $(2.7Cr+2.2nickel-Co-70) / B \leq 13$  ..... (8) However, B is taken as the value calculated by the following (10) types.

$B=2+3.3C+7.2N+0.08(Mo+Nb+Zr)+0.15Ti$  ... (10) Here, it is (7). A formula and (8) The symbol of element in a formula and (10) types means the content (mass %) of each element contained in an alloy.

---

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is used for the structures for very low temperature, such as a LNG storage tank and its piping, and relates to a suitable high anticorrosion low-temperature expansion alloy.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is widely known as an invar effect that what has a specific component ratio in a Fe-nickel system alloy etc. has a very small coefficient of linear expansion. As the typical thing, 36%nickel-64% Fe and 42%nickel-58% Fe (% is the same "mass %" and the following) are mentioned. These are used for the part to which telescopic motion by temperature changes, such as membrane material of a shadow mask, the mold for manufacture of the member for aircrafts, and an LNG carrier, poses a problem taking advantage of the low-temperature expansion coefficient.

[0003] Since the above-mentioned Fe-nickel system low-temperature expansion alloy is not what was originally developed as a structural material, it carries out rusting also of could not necessarily say that it excelled in corrosion resistance, for example, also having been exposed out in the fields.

[0004] It is known well that it is effective in an improvement of weatherability to add Cr as an alloy element (for example, JP,55-97453,A, a 58-11768 official report, JP,64-8696,B, and JP,3-49979,B).

[0005] However, a lot of Cr addition makes difficult reservation of a low coefficient of linear expansion. This is clear from the example shown in JP,64-8696,B. That is, in the example of this official report, 0.12% or less of alloy and 5.0 - 6.0% of alloy are shown for Cr content, and it is clear to it from a latter alloy being  $7.5 \times 10^{-6}/\text{degree-C}$  -  $7.8 \times 10^{-6}/\text{degree C}$  to the mean coefficient of linear expansion in room temperature (20 degrees C) - 300 degree C of a former alloy being  $4.3 \times 10^{-6}/\text{degree-C}$  -  $5.0 \times 10^{-6}/\text{degree C}$ . And the value of this  $7.5 \times 10^{-6}/\text{degree-C}$  -  $7.8 \times 10^{-6}/\text{degree C}$  is JIS. Compared with the value (about  $10 \times 10^{-6}/\text{degree C}$ ) of general-purpose steel, such as SS400 specified to G3101, it cannot be said that it is small.

[0006] Moreover, corporation Edited by Japan Institute of Metals The Fe-Co alloy which contains Cr by which the mean coefficient of linear expansion in 100 degrees C - 200 degrees C is called  $0.1 \times 10^{-6}/\text{degree C}$  and small stainless steel Invar 9.5% is shown in 233 pages of "the 3rd edition metal data book of revision" of Maruzen Co., Ltd. 1995 issue. However, since this alloy contains expensive Co no less than 54%, excelling in economical efficiency is not suitable as a structural material demanded, and it remains in the use as functional material.

[0007] Moreover, the Fe-nickel (- Co) alloy called the elinvar containing about 5 - 12% of Cr is shown in 234 pages of the above-mentioned metal data book. However, each coefficient of linear expansion of these alloys is about 70% of the above-mentioned general-purpose steel, and cannot say that it is low enough.

[0008] Thus, in the Fe-nickel alloy containing 2% or more of Cr, it can be said that it is difficult to reconcile corrosion resistance reservation and reservation of a low coefficient of linear expansion.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the purpose of this invention has good corrosion resistance including 2% or more of Cr, it is to use as a structural material excellent in the economical efficiency in which coefficient of linear expansion is low enough, and offer a suitable high anticorrosion low-temperature expansion alloy.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The summary of this invention is in the high anticorrosion low-temperature expansion alloy of the following (b) - (d).

(b) By mass %, less than [ Si:0.6% ], less than [ Mn:1.5% ], P:0.02% or less, S:0.01% or less, Cr:2-25%, nickel:10-50%, and N:0.04% or less are included C:0.5% or less, and the remainder is (1) of the following consisting [ and ] of Fe substantially. A formula and (2) High anticorrosion low-temperature expansion alloy with which are satisfied of a formula.

[0011]

-  $10 \leq (\text{Cr} + 8\text{Fe} + 10\text{nickel} - 870) / A \leq 5$  ... (1)  $(2.7\text{Cr} + 2.2\text{nickel} - 70) / A \leq 13$  ..... (2), however A are following (9). It considers as the value calculated by the formula.

[0012]

$A = 2 + 3.3C + 7.2N$  ..... (9) Here, it is (1). A formula and (2) A formula and (9) The symbol of element in a formula means the content (mass %) of each element contained in an alloy.

By mass %, (b) C:0.5% or less, less than [ Si:0.6% ], less than [ Mn:1.5% ], P:0.02% or less, S:0.01% or less, Cr:2-25%, nickel:10-50%, N:0.04% or less is included. Further Mo:0.1-2%, Nb:0.05-4%, Ti: One sort chosen from from while of 0.05-4% and Zr:0.05-4%, or two sorts or more are included, and the remainder is (3) of the following consisting [ and ] of Fe substantially. A formula and (4) High anticorrosion low-feeve expansion alloy with which are satisfied of a formula.

[0013]

-  $10 \leq (\text{Cr} + 8\text{Fe} + 10\text{nickel} - 870) / B \leq 5$  ... (3)  $(2.7\text{Cr} + 2.2\text{nickel} - 70) / B \leq 13$  ..... (4), however B are taken as the value calculated by the following (10) types.

[0014]

$B = 2 + 3.3C + 7.2N + 0.08(\text{Mo} + \text{Nb} + \text{Zr}) + 0.15\text{Ti}$  ... (10) Here, it is (3). A formula and (4) The symbol of element in a formula and (10) types means the content (mass %) of each element contained in an alloy.

(c) By mass %, less than [ Si:0.6% ], less than [ Mn:1.5% ], P:0.02% or less, S:0.01% or less, Cr:2-25%, nickel:10-50%, Co:0.8-30%, and N:0.04% or less are included C:0.5% or less, and the remainder is (5) of the following consisting [ and ] of Fe substantially. A formula and (6) High anticorrosion low-feeve expansion alloy with which are satisfied of a formula.

[0015]

-  $10 \leq (\text{Cr} + 8\text{Fe} + 10\text{nickel} + 9\text{Co} - 870) / A \leq 5$  ... (5)  $(2.7\text{Cr} + 2.2 \text{nickel-Co} - 70) / A \leq 13$  ..... (6), however A are following (9). It considers as the value calculated by the formula.

[0016]

$A = 2 + 3.3C + 7.2N$  ..... (9) Here, it is (5). A formula and (6) A formula and (9) The symbol of element in a formula means the content (mass %) of each element contained in an alloy.

By mass %, (d) C:0.5% or less, less than [ Si:0.6% ], less than [ Mn:1.5% ], P:0.02% or less, S:0.01% or less, Cr:2-25%, nickel:10-50%, Co:0.8-30% and N:0.04% or less are included. Further Mo:0.1-2%, Nb: One sort chosen from from while of 0.05-4%, Ti:0.05-4%, and Zr:0.05-4%, or two sorts or more are included, and the remainder is (7) of the following consisting [ and ] of Fe substantially. A formula and (8) High anticorrosion low-feeve expansion alloy with which are satisfied of a formula.

[0017]

-  $10 \leq (\text{Cr} + 8\text{Fe} + 10\text{nickel} + 9\text{Co} - 870) / B \leq 5$  ... (7)  $(2.7\text{Cr} + 2.2 \text{nickel-Co} - 70) / B \leq 13$  ..... (8), however B are taken as the value calculated by the following (10) types.

[0018]

$B = 2 + 3.3C + 7.2N + 0.08(\text{Mo} + \text{Nb} + \text{Zr}) + 0.15\text{Ti}$  ... (10) Here, it is (7). A formula and (8) The symbol of element in a formula and (10) types means the content (mass %) of each element contained in an alloy.

[0019] Above-mentioned this invention was completed based on the knowledge expressed below. That is, in order that artificers may attain the above-mentioned technical problem, as a result of repeating experiment examination wholeheartedly, the following things became clear.

[0020] (a) If Cr is added into a specific Fe-nickel alloy with a small coefficient of linear expansion, coefficient of linear expansion will become large. It turned out that the measurement result of coefficient of linear expansion can be arranged by thinking that this is for the number of the electrons of an outer shell contributed to the metallic bond which constitutes an alloy by addition of Cr to change. Namely, the number of the electrons of an outer shell contributed to the metallic bond which constitutes an alloy is distributed by a certain probability, with an integer, it does not restrict but, for the reason, the concentration of a bonding electron is not necessarily called an electron cloud.

[0021] The alloy which uses Fe and nickel containing Cr, or Fe, nickel and Co as a principal component can express the concentration of this electron as a function of each mass % with it, and (11) types of the following [ alloy / Fe-nickel-Cr system ] and a Fe-nickel-Co-Cr system alloy are expressed by the following (12) formulas. This (11) type and the (12) types itself can be derived from the axis of abscissa

of the diagram called the SURETA polling curve which shows the relation between the concentration of electrons of an outer shell, and the magnitude of magnetization. Coefficient of linear expansion with the value of each of this formula low in the specific range is shown. This can be explained for "change of the magnetization by the temperature change" becoming large, and coming to offset "change of vibration of the metal atom accompanying a temperature change."

[0022]

$(6\text{Cr}+8\text{Fe}+10\text{nickel}) / 100$  ..... Co [ (11) and  $(6\text{Cr}+8\text{Fe}+10\text{nickel}+9\text{Co}) / 100$  ... (12), however as a result of repeating an experiment further, it turned out that these are only requirements for coefficient of linear expansion to become small. For example, although the value which can be found by (11) formulas of a 20%Cr-60%nickel-20%Fe alloy is a value near the value which can be found by (11) formulas of a 36%nickel-64%Fe alloy with a small coefficient of linear expansion, the coefficient of linear expansion of a 20%Cr-60%nickel-20%Fe alloy does not become small.

[0023] (b) As a result of carrying out investigation examination to a detail further, about the Fe-nickel-Cr system alloy, it turned out further as conditions for more that it is required for the value which can be found by the following (13) types and the following (14) formulas [ alloy / Fe-nickel-Co-Cr system ] to serve as specific range in order for coefficient of linear expansion to become small there.

[0024]

$(2.7\text{Cr}+2.2\text{nickel})/100$  ..... nickel-Co [ (13) and  $(2.7\text{Cr}+2.2\text{nickel-Co}) / 100$  ... In many cases, the temperature from which the magnetic properties called Curie point temperature change rapidly exists in (14), i.e., Fe system alloy. In order for the coefficient of linear expansion in low temperature to become small, ordinary temperature showed preferably that it was controllable by each type of the above (13) and (14) in the range where Curie point temperature is also desirable, when the Curie point was too high.

[0025] (c) Furthermore, the Invar alloy which is functional material did not have to make coefficient of linear expansion lower, and reduction of coefficient of linear expansion pinpointed the range of the above-mentioned (11) formula, (13) types, and (12) types and (14) types from a viewpoint that it minimizes as a corrosion-resistant structural material which was excellent in economical efficiency rather.

[0026] If coefficient of linear expansion exists in the range in which distortion by linear expansion does not specifically exceed breakdown distortion by temperature-gradient  $\Delta T$  (degree C) assumed linear expansion -- depending -- a load -- absorbing -- a sake -- an expansion joint -- U -- a character -- a loop of pipe -- being unnecessary --  $\Delta T$  -- becoming -- things -- from -- coefficient of linear expansion --  $\alpha$  -- a breakdown -- distortion (value which  $\Delta T$ (ed) yield stress  $\sigma_y$  (MPa) with modulus of direct elasticity E (MPa)) -- the following -- (15) -- a formula -- filling -- things -- the requirements as a structural material -- becoming .

[0027]  $\alpha \Delta T < \sigma_y / E$  ... (15) The difference of the -200 degrees C and the ordinary temperature near the boiling point of liquid nitrogen as a low temperature service which can be used actually was considered, and temperature-gradient  $\Delta T$  was assumed to be 250 degrees C, and modulus of direct elasticity E used  $2 \times 10^5$  MPa which is an actual measurement in these component system alloy. Moreover, yield stress  $\sigma_y$  is the function of a component and searched for the concrete form by experiment. As a result, it is the above (9). Both the formulas of (10) serve as a term which shows a component dependency.

[0028] (11) The range which should fill a formula, (13) types, and (12) types and (14) types Since (15) types are also the function of a component, if it is prescribed by the above-mentioned (15) types, and the above-mentioned (1) type, (2) types and (3) types, (4) types and (5) types, (6) types and (7) types, and (8) types are satisfied according to the chemical composition of an alloy, respectively It turned out that the low-temperature expansion alloy which has corrosion resistance, economical efficiency, and coefficient of linear expansion sufficient as a structural material is obtained.

[0029]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the high anticorrosion low-temperature expansion alloy of this invention is explained to a detail about the reason defined as mentioned above. In addition, "mass %" is

meant"" below.

[0030] C:0.5%or less C is an element which the austenite phase which is a matrix is made stability, and also raises yield stress sigmay by solid solution strengthening, and is above (9). Above (1) as one of the elements which constitute a formula and (10) types Formula - (8) It has desirable effect (the tolerance of the content of Cr, nickel, and Co is expanded) also on a formula. However, if the content exceeds 0.5%, generation of Cr carbide will be caused and it will become easy to generate intergranular corrosion. For this reason, C content is made into 0.5% or less. A desirable upper limit is 0.4% and a more desirable upper limit is 0.3%.

[0031] In addition, C content is above (9), when it lessens not much with impurity extent, although it is good at least. As shown in a formula and (10) types (1) Formula - (8) The range of a formula needs to become narrow and it is necessary to make [ more ] an alloy element besides the part, and it will be necessary to make [ many ] the expensive addition of Co, and, in the case of the Fe-nickel-Co-Cr system alloy containing Co mentioned later especially, the economical efficiency as a structural material will be spoiled. For this reason, as for C content of a Fe-nickel-Co-Cr system alloy, considering as 0.05% or more is more preferably desirable 0.01% or more.

[0032] Si: Although Si is added as a deoxidizer 0.6% or less, if the content exceeds 0.6%, generation of a low-melt point point eutectic object will be caused, and it will become easy to generate a crack at the time of alloy manufacture. For this reason, Si content is made into 0.6% or less. A desirable upper limit is 0.4% and a more desirable upper limit is 0.3%.

[0033] Mn: Like the above-mentioned Si, although added as a deoxidizer, 1.5%or less Mn will cause toughness and a corrosion resistance fall, if the content exceeds 1.5%. For this reason, Mn content is made into 1.5% or less. A desirable upper limit is 0.6%, a more desirable upper limit is 0.3%, and toughness improves in this case.

[0034] P:0.02%or less P is an impurity, and superfluous P may be 0.02% or less in order to raise the hot-tearing susceptibility at the time of manufacture. In addition, since reduction of the degree of pole causes the rise of a manufacturing cost, though decreased, it is good [ as there are few P contents, it is better, but ] to stop to about 0.001% of reduction.

[0035] S:0.01%or less S is an impurity, and like the above-mentioned P, superfluous S may be 0.01% or less in order to raise the hot-tearing susceptibility at the time of manufacture. In addition, since reduction of the degree of pole causes the rise of a manufacturing cost, though decreased, it is good [ as there are few S contents, it is better, but ] to stop to about 0.0005% of reduction.

[0036] Cr: 2-25%Cr is an indispensable element in order to secure corrosion resistance, and also at the lowest, it is required 2% or more. In addition, Cr content is adjusted according to an operating environment, and when used with severe corrosive environment, naturally it is made [ many ]. However, superfluous Cr enlarges coefficient of linear expansion remarkable. In the case of the Fe-nickel-Co-Cr system alloy containing Co mentioned especially later, in order to avoid degradation of the linear-expansion property by Cr, it is obliged to expensive abundant addition of Co, and the economical efficiency as a structural material is spoiled. For this reason, Cr content is made into 2 - 25%. The good better range is 2 - 20%, and the more desirable range is 2 - 15%.

[0037] nickel: 10 - 50%nickel is an element required in order to consider as a perfect austenite texture, and, also at the lowest, is required 10% or more. However, superfluous nickel enlarges coefficient of linear expansion, and spoils the purpose of this invention. For this reason, nickel content was made into 10 - 50%. The desirable range is 20 - 50%, and the more desirable range is 25 - 45%.

[0038] N:0.04%or less N is an element which the austenite phase which is a matrix is made stability, and also raises yield stress sigmay by solid solution strengthening, and is above (9). It is (1) as one of the elements which constitute (10) types. Formula - (8) It has desirable effect (the tolerance of the content of Cr, nickel, and Co is expanded) also on a formula. However, if the content exceeds 0.04%, generation of Cr nitride will be caused and it will become easy to generate intergranular corrosion. For this reason, N content is made into 0.04% or less. A desirable upper limit is 0.02% and a more desirable upper limit is 0.01%.

[0039] It is not necessary to add Co:Co. If it adds, like the above-mentioned nickel, an organization is

made into a perfect austenite texture, and also there is an operation which makes coefficient of linear expansion low. For this reason, it can add to make as low as possible coefficient of linear expansion which becomes high by the time of carrying out abundant addition of the above Cr for such effectiveness and corrosion-resistant improvement especially, and that effectiveness becomes remarkable at 0.8% or more. However, Co is an expensive element and superfluous addition spoils the economical efficiency as a structural material. Therefore, Co content in the case of adding is good to consider as 0.8 - 30%. The desirable range is 0.8 - 25%, and the more desirable range is 0.8 - 15%.

[0040] Mo, Nb, Ti, Zr: It is not necessary to add these elements. It is (3) as one of the elements with which any element raises yield stress sigmays by solid solution strengthening, and constitutes the above-mentioned (10) types if it adds. A formula and (4) A formula and (7) A formula and (8) It has desirable effect (the tolerance of the content of Cr, nickel, and Co is expanded) on a formula. For this reason, independent any one sort or two sorts or more can be added by compound and that effectiveness all becomes remarkable at 0.05% or more by Nb, Ti, and Zr 0.1% or more by Mo to acquire that effectiveness. However, each of superfluous Mo exceeding 2%, and Nb(s), superfluous Ti and superfluous Zr which are exceeded 4% cause increase of coefficient of linear expansion. Therefore, the content of these elements in the case of adding is [ Zr / Nb, Ti, and ] good about Mo to make each into 0.05 - 4% 0.1 to 2%. In addition, about Mo, it is effective in raising corrosion resistance. Nb

[0041] The alloy of this invention responds to the chemical composition of an alloy, and is above (1), respectively. A formula and (2) A formula and (3) A formula and (4) A formula and (5) A formula and (6) A formula and (7) A formula and (8) It is as having mentioned above that it needs to be satisfied with coincidence of a formula. That is, it responds to the chemical composition of an alloy and is above (1), respectively. A formula and (2) A formula and (3) A formula and (4) A formula and (5) A formula and (6) A formula and (7) A formula and (8) When not filling to coincidence, the low expansion property of a request required as a structural material cannot be secured. This is clear also from the result of the example mentioned later.

[0042] Although the remainder of the high anticorrosion low-fever expansion alloy of this invention explained above is Fe substantially, as long as elements, such as Cu, aluminum, Mg, and calcium, are to 0.5% in total as an impurity, it may be contained in addition to the element mentioned above. crst

[0043] Moreover, the special constraint more than this kind of general-purpose alloy is [ that what is necessary is for that alloy to follow a conventional method, to ingot and cast it, and just to fabricate for a predetermined product using approaches, such as hot rolling, ] absolutely none on that manufacture condition.

[0044]

[Example] 20 kinds of alloys which have the chemical composition shown in Table 1 were ingoted, hot working of the obtained cast piece was carried out, and it considered as the plate with a thickness of 10mm, and extracted at a time two test pieces for tensile test 1 of a geometry shown in drawing 1 from each plate.

[0045] After one of two test pieces for tensile test extracted from each plate was immersed for 30 minutes into liquid nitrogen (temperature: -196 degrees C) as it is, the tension test in a room temperature was presented with it, and it investigated the amount of elongation (trial 1).

[0046] Other one carried out welding immobilization, as a preheating was carried out to 54 degrees C and it was shown in drawing with the frame material 2 in the center section of opening 2a of the steel frame material 2 of a geometry shown in drawing 2. that time -- the gas of the product [ outside / of a test piece 1 ] made from stainless steel -- the stainless steel pipe 5 with the outer diameter of 38mm which was made to carry out the hermetic seal of the both ends by the lid material 4 of two assembled dies with a thickness of 5mm to which the conduit 3 was connected, a thickness [ of 3mm ], and a die length of 190mm has been arranged. subsequently -- although illustration is omitted, while twisting a ribbon heater around the frame material 2 and keeping the temperature at 54 degrees C -- gas -- liquid nitrogen was circulated in tubing of a stainless steel pipe 5 using the conduit 3, after cooling one at -196 degrees C of test pieces and holding for 30 minutes to them, the piece 1 of frame material 2 blank tests was taken out, the tension test in a room temperature was presented, and the amount of elongation was



investigated (trial 2).

[0047] And the amount E11 of elongation in trial 1 The amount E12 of elongation in the receiving trial 2 The ratio (E12 / E11) was investigated, the thermal-expansion property evaluated 95% or more of thing, the thermal-expansion property evaluated fitness "O" and less than 95% of thing as non-\*\* "x", and the ratio (E12 / E11) showed the result in Table 1 collectively.

[0048] Here, trial 2 is the amount E12 of elongation after a tension test about the existence of the plastic deformation by the heat distortion at the time of being cooled even from 54 degrees C to -196 degrees C in the condition of having been restrained by the frame material 2. It is the amount E11 of elongation when it is the trial to evaluate, plastic deformation had arisen at the time of restricted cooling and the amount E12 of elongation is based on trial 1. It compares and becomes small.

[0049] The amount E12 of elongation according to trial 2 on the other hand The amount E11 of elongation at the time of being based on trial 1 If equal, plastic deformation will not have arisen at the time of restricted cooling of trial 2, and it can be said that the coefficient of linear expansion is so small enough that the relation of yield strength satisfies the above-mentioned (15) types.

[0050] Therefore, in case it is used as a structural material, the cure against distortion absorption by temperature becomes unnecessary, and it can check whether the effectiveness made into the purpose of this invention is acquired according to the difference in the effect which the existence of the constraint at the time of cooling has on the elongation value of an ingredient.

[0051] even if the alloy of No.1-15 which satisfy the requirements specify by this invention so that clearly from the result show in Table 1 restrain both ends completely and receive the cooling cycle of a 250-degree C temperature gradient, a thermal expansion property have each small [ as 95% or more ] good fall of the elongation value by plastic deformation, and it turn out that it can use as a structural material, without need the structure which absorb distortion by temperature gradient like a U character loop formation or an expansion joint.

[0052] On the other hand, the alloy of No.16-20 which does not satisfy the requirements specified by this invention Since rationalization of nickel accompanying addition of Cr and the amount of Co(es) and the adjustment on the strength by C, N, Mo, Nb, Zr, and Ti are inadequate, When both ends are restrained completely and the cooling cycle of a 250-degree C temperature gradient is received, the plastic deformation more than breakdown distortion arises, and each elongation value falls to less than 95%. A thermal-expansion property by non-\*\* It turns out that the structure which absorbs distortion by temperature gradient like a U character loop formation or an expansion joint is needed like a common ingredient, and it cannot use as a structural material.

[0053] When it explains concretely, the alloy of No.16 is (2) specified by this invention. It is a formula and (5) which reach No.17 and specify the alloy of 20 by this invention. It is (1) although a formula is filled. A formula or (6) A formula was not filled, and since adjustment of nickel accompanying Cr addition and the amount of Co(es) was inadequate, coefficient of linear expansion did not become small enough. Moreover, No.(1) which specifies alloy of 18 by this invention type is (2) although filled. It is (5) which does not fill a formula but specifies the alloy of No.19 by this invention. A formula is (6) although filled. A formula was not filled, and since adjustment of nickel accompanying Cr addition and the amount of Co(es) was inadequate, coefficient of linear expansion did not become small enough.

[0054]

[Table 1]



表 1

	化 学 組 成 (質量%)												式 値		試験後 伸び (%)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Co	N	Fe	その他	他の不純物	式 1	式 2	
1	0.020	0.22	0.57	0.012	0.002	36.00	2.50	0.96	0.011	59.65	—	0.055	-4.24	6.98	○
2	0.022	0.32	0.59	0.010	0.002	34.94	3.56	1.01	0.011	59.48	—	0.055	-6.61	7.18	○
3	0.022	0.20	0.45	0.010	0.002	35.58	5.52	4.14	0.011	54.01	—	0.055	-5.41	8.84	○
4	0.022	0.17	0.55	0.011	0.002	35.31	9.25	9.59	0.011	45.03	—	0.054	-6.87	11.70	○
5	0.020	0.28	0.60	0.009	0.002	34.72	13.64	18.90	0.011	31.78	—	0.058	-7.73	11.31	○
6	0.021	0.14	0.56	0.011	0.002	33.96	16.95	25.48	0.011	22.83	—	0.035	-7.80	11.62	○
7	0.120	0.27	0.48	0.009	0.002	34.69	5.54	2.94	0.001	55.94	—	0.008	-6.62	7.63	○
8	0.178	0.30	0.45	0.010	0.002	37.31	7.65	0.99	0.001	53.10	—	0.009	-6.65	12.24	○
9	0.019	0.30	0.53	0.010	0.002	38.07	4.85	4.99	0.001	49.35	Mo:1.50	0.378	-7.99	9.98	○
10	0.019	0.27	0.42	0.010	0.002	35.15	7.12	1.97	0.037	55.00	—	0.002	-7.76	10.55	○
11	0.020	0.30	0.46	0.011	0.002	38.78	6.37	5.08	0.001	47.51	Nb:1.46	0.006	-8.29	12.52	○
12	0.020	0.14	0.51	0.009	0.002	39.25	8.01	9.80	0.001	40.58	Zr:1.59	0.088	-7.21	12.81	○
13	0.020	0.29	0.47	0.012	0.002	36.94	7.55	6.98	0.001	46.90	Ti:0.83	0.005	-7.82	11.23	○
14	0.021	0.18	0.46	0.008	0.002	33.89	2.50	—	0.001	62.93	—	0.008	-6.09	5.45	○
15	0.020	0.19	0.45	0.010	0.002	36.25	1.99	—	0.001	59.37	Mo:1.18 Ti:0.53	0.007	-9.15	6.75	○
16	0.020	0.29	0.59	0.010	0.002	32.22	6.33	—	0.001	60.53	—	0.007	*-12.31	8.67	×
17	0.019	0.34	0.51	0.010	0.002	42.14	7.25	20.24	0.001	29.29	—	0.198	* 6.27	10.65	×
18	0.019	0.28	0.54	0.009	0.002	37.31	6.45	—	0.001	55.35	—	0.039	-7.31	*14.24	×
19	0.019	0.23	0.43	0.015	0.002	36.88	7.80	1.00	0.001	53.62	—	0.003	-7.94	*15.06	×
20	0.021	0.23	0.55	0.009	0.002	29.85	2.82	0.51	0.011	65.95	—	0.047	*-10.43	1.29	×

注1) 式1:  $(Cr+8Fe+10Ni+9Co-870) / [2+3.3C+7.2N+0.08(Mo+Nb+Zr)+0.15Ti]$ 。

式2:  $(2.7Cr+2.2Ni-Co-70) / [2+3.3C+7.2N+0.08(Mo+Nb+Zr)+0.15Ti]$ 。

注2) \* 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

[Effect of the Invention] The alloy of this invention combines sufficient corrosion resistance and a low-  
fever expansion property, and since it is moreover cheap, it is suitable as a structural material.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105599

(P2002-105599A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 2 R
38/40		38/40	
38/52		38/52	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-293012(P2000-293012)

(22) 出願日 平成12年9月26日 (2000. 9. 26)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 小川 和博

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(72) 発明者 幸 英昭

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(74) 代理人 100103481

弁理士 森 道雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐食低熱膨張合金

(57) 【要約】

【課題】線膨張係数が十分に低い経済性に優れた構造用材料として用いて好適なC r 含有高耐食低熱膨張合金を提供する。

【解決手段】本発明の高耐食低熱膨張合金は、C : 0.5% 以下、Si : 0.6% 以下、Mn : 1.5% 以下、P : 0.02% 以下、S : 0.01% 以下、Cr : 2~25%、Ni : 10~50%、N : 0.04%、残部 : 実質的にFeで、式「 $-10 \leq (Cr + 8Fe + 10Ni - 870) / (2 + 3.3C + 7.2N) \leq 5$ 」と式「 $(2.7Cr + 2.2Ni - 70) / (2 + 3.3C + 7.2N) \leq 13$ 」を満たす。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】質量%で、C：0.5%以下、Si：0.6%以下、Mn：1.5%以下、P：0.02%以下、S：0.01%以下、Cr：2～25%、Ni：10～50%、N：0.04%以下を含み、残部は実質的にFeからなり、かつ下記の(1)式と(2)式を満足する高耐食低熱膨張合金。

$$-10 \leq (Cr + 8Fe + 10Ni - 870) / A \leq 5 \quad \dots (1)$$

$$(2.7Cr + 2.2Ni - 70) / A \leq 13 \quad \dots (2)$$

ただし、Aは下記の(9)式により求められる値とする。  
 $A = 2 + 3.3C + 7.2N \quad \dots (9)$

ここで、(1)式、(2)式および(9)式中の元素記号は、\*

$$-10 \leq (Cr + 8Fe + 10Ni - 870) / B \leq 5 \quad \dots (3)$$

$$(2.7Cr + 2.2Ni - 70) / B \leq 13 \quad \dots (4)$$

ただし、Bは下記の(10)式により求められる値とする。

$$B = 2 + 3.3C + 7.2N + 0.08(Mo + Nb + Zr) + 0.15Ti \quad \dots (10)$$

ここで、(3)式、(4)式および(10)式中の元素記号は、合金中に含まれる各元素の含有量(質量%)を意味する。

【請求項3】質量%で、C：0.5%以下、Si：0.6%以下、Mn：1.5%以下、P：0.02%以下、\*

$$-10 \leq (Cr + 8Fe + 10Ni + 9Co - 870) / A \leq 5 \quad \dots (5)$$

$$(2.7Cr + 2.2Ni - Co - 70) / A \leq 13 \quad \dots (6)$$

ただし、Aは下記の(9)式により求められる値とする。

$$A = 2 + 3.3C + 7.2N \quad \dots (9)$$

ここで、(5)式、(6)式および(9)式中の元素記号は、合金中に含まれる各元素の含有量(質量%)を意味する。

【請求項4】質量%で、C：0.5%以下、Si：0.6%以下、Mn：1.5%以下、P：0.02%以下、S：0.01%以下、Cr：2～25%、Ni：10～★

$$-10 \leq (Cr + 8Fe + 10Ni + 9Co - 870) / B \leq 5 \quad \dots (7)$$

$$(2.7Cr + 2.2Ni - Co - 70) / B \leq 13 \quad \dots (8)$$

ただし、Bは下記の(10)式により求められる値とする。

$$B = 2 + 3.3C + 7.2N + 0.08(Mo + Nb + Zr) + 0.15Ti \quad \dots (10)$$

ここで、(7)式、(8)式および(10)式中の元素記号は、合金中に含まれる各元素の含有量(質量%)を意味する。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LNG貯蔵タンクやその配管などの極低温用構造物に用いて好適な高耐食低熱膨張合金に関する。

## 【0002】

【従来の技術】Fe-Ni系合金などの中で特定の成分比を有するものが非常に小さい線膨張係数を有することはインバー効果として広く知られている。その代表的なものとしては、36%Ni-64%Feや42%Ni-58%Fe(%)は「質量%」、以下同じ)が挙げられる。これらは、その低熱膨張係数を活かして、シャドウ☆50

\*合金中に含まれる各元素の含有量(質量%)を意味する。

【請求項2】質量%で、C：0.5%以下、Si：0.6%以下、Mn：1.5%以下、P：0.02%以下、S：0.01%以下、Cr：2～25%、Ni：10～50%、N：0.04%以下を含み、さらにMo：0.1～2%、Nb：0.05～4%、Ti：0.05～4%およびZr：0.05～4%のうちから選ばれた1種または2種以上を含み、残部は実質的にFeからなり、かつ下記の(3)式と(4)式を満足する高耐食低熱膨張合金。

※S：0.01%以下、Cr：2～25%、Ni：10～50%、Co：0.8～30%、N：0.04%以下を含み、残部は実質的にFeからなり、かつ下記の(5)式と(6)式を満足する高耐食低熱膨張合金。

★50%、Co：0.8～30%、N：0.04%以下を含み、さらにMo：0.1～2%、Nb：0.05～4%、Ti：0.05～4%およびZr：0.05～4%のうちから選ばれた1種または2種以上を含み、残部は実質的にFeからなり、かつ下記の(7)式と(8)式を満足する高耐食低熱膨張合金。

☆マスクや航空機用部材の製造用鋳型、LNGタンカーのメンブレン材など温度変化による伸縮が問題となる部位に使用されている。

【0003】上記のFe-Ni系低熱膨張合金は、本来構造用材料として開発されたものでないため、必ずしも耐食性に優れているとはいえず、例えば、野外に暴露しただけでも発錆する。

【0004】耐候性の改善には、合金元素としてCrを添加することが有効なことはよく知られている(例えば、特開昭55-97453号公報、同58-11768号公報、特公昭64-8696号公報および特公平3-49979号公報)。

【0005】しかし、多量のCr添加は、低い線膨張係数の確保を困難にする。これは、例えば、特公昭64-8696号公報に示される実施例から明らかである。す

なわち、同公報の実施例中には、Cr含有量が0.12%以下の合金と5.0~6.0%の合金が示されており、前者合金の室温(20℃)~300℃における平均線膨張係数が $4.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ~ $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であるのに対して、後者合金は $7.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ~ $7.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であることから明らかである。そして、この $7.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ~ $7.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ という値は、JIS G3101に規定されるSS400などの汎用鋼の値(およそ $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )に比べて小さいとはいえない。

【0006】また、社団法人 日本金属学会編 丸善(株)1995年発行の「改訂3版 金属データブック」の233頁には、100℃~200℃における平均線膨張係数が $\pm 0.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と小さいステンレスインバーと称されるCrを9.5%含むFe-C合金が示されている。しかし、この合金は、高価なCoを54%も含むため、経済性に優れることが要求される構造用材料としては適さず、機能材としての使用にとどまっている。

【0007】また、上記金属データブックの234頁には、5~12%程度のCrを含むエリンバと称されるFe-Ni(-Co)合金が示されている。しかし、これら合金の線膨張係数は、いずれも、上記汎用鋼の70%程度であり、十分に低いとはいえない。

【0008】このように、2%以上のCrを含むFe-Ni合金においては、耐食性の確保と低い線膨張係数の確保を両立させることは困難であるといえる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、2%以上のCrを含んで良好な耐食性を有するにもかかわらず、線膨張係数が十分に低い経済性に優れた構造用材料として用いて好適な高耐食低熱膨張合金を提供すること\*

$$B = 2 + 3.3C + 7.2N + 0.08(Mo + Nb + Zr) + 0.15Ti \quad \dots (10)$$

ここで、(3)式、(4)式および(10)式中の元素記号は、合金中に含まれる各元素の含有量(質量%)を意味する。

(ハ)質量%で、C:0.5%以下、Si:0.6%以下、Mn:1.5%以下、P:0.02%以下、S:

$$-10 \leq (Cr + 8Fe + 10Ni + 9Co - 870) / A \leq 5 \quad \dots (5)$$

$$(2.7Cr + 2.2Ni - Co - 70) / A \leq 13 \quad \dots (6)$$

ただし、Aは下記の(9)式により求められる値とする。

【0016】

$$A = 2 + 3.3C + 7.2N \quad \dots (9)$$

ここで、(5)式、(6)式および(9)式中の元素記号は、合金中に含まれる各元素の含有量(質量%)を意味する。

(ニ)質量%で、C:0.5%以下、Si:0.6%以下、Mn:1.5%以下、P:0.02%以下、S:

$$-10 \leq (Cr + 8Fe + 10Ni + 9Co - 870) / B \leq 5 \quad \dots (7)$$

$$(2.7Cr + 2.2Ni - Co - 70) / B \leq 13 \quad \dots (8)$$

\*にある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、下記(イ)~(ニ)の高耐食低熱膨張合金にある。

(イ)質量%で、C:0.5%以下、Si:0.6%以下、Mn:1.5%以下、P:0.02%以下、S:0.01%以下、Cr:2~25%、Ni:10~50%、N:0.04%以下を含み、残部は実質的にFeからなり、かつ下記の(1)式と(2)式を満足する高耐食低熱膨張合金。

【0011】

$$-10 \leq (Cr + 8Fe + 10Ni - 870) / A \leq 5 \quad \dots (1)$$

$$(2.7Cr + 2.2Ni - 70) / A \leq 13 \quad \dots (2)$$

ただし、Aは下記の(9)式により求められる値とする。

【0012】

$$A = 2 + 3.3C + 7.2N \quad \dots (9)$$

ここで、(1)式、(2)式および(9)式中の元素記号は、合金中に含まれる各元素の含有量(質量%)を意味する。

(ロ)質量%で、C:0.5%以下、Si:0.6%以下、Mn:1.5%以下、P:0.02%以下、S:0.01%以下、Cr:2~25%、Ni:10~50%、N:0.04%以下を含み、さらにMo:0.1~2%、Nb:0.05~4%、Ti:0.05~4%およびZr:0.05~4%のうちから選ばれた1種または2種以上を含み、残部は実質的にFeからなり、かつ下記の(3)式と(4)式を満足する高耐食低熱膨張合金。

【0013】

$$-10 \leq (Cr + 8Fe + 10Ni - 870) / B \leq 5 \quad \dots (3)$$

$$(2.7Cr + 2.2Ni - 70) / B \leq 13 \quad \dots (4)$$

ただし、Bは下記の(10)式により求められる値とする。

【0014】

$$B = 2 + 3.3C + 7.2N + 0.08(Mo + Nb + Zr) + 0.15Ti \quad \dots (10)$$

※0.01%以下、Cr:2~25%、Ni:10~50%、Co:0.8~30%、N:0.04%以下を含み、残部は実質的にFeからなり、かつ下記の(5)式と(6)式を満足する高耐食低熱膨張合金。

【0015】

$$-10 \leq (Cr + 8Fe + 10Ni + 9Co - 870) / A \leq 5 \quad \dots (5)$$

$$(2.7Cr + 2.2Ni - Co - 70) / A \leq 13 \quad \dots (6)$$

★0.01%以下、Cr:2~25%、Ni:10~50%、Co:0.8~30%、N:0.04%以下を含み、さらにMo:0.1~2%、Nb:0.05~4%、Ti:0.05~4%およびZr:0.05~4%のうちから選ばれた1種または2種以上を含み、残部は実質的にFeからなり、かつ下記の(7)式と(8)式を満足する高耐食低熱膨張合金。

【0017】

$$-10 \leq (Cr + 8Fe + 10Ni + 9Co - 870) / B \leq 5 \quad \dots (7)$$

$$(2.7Cr + 2.2Ni - Co - 70) / B \leq 13 \quad \dots (8)$$

ただし、Bは下記の(10)式により求められる値とする。\* \* 【0018】

$$B = 2 + 3.3C + 7.2N + 0.08(Mo + Nb + Zr) + 0.15Ti \quad \dots (10)$$

ここで、(7)式、(8)式および(10)式中の元素記号は、合金中に含まれる各元素の含有量(質量%)を意味する。

【0019】上記の本発明は、次に述べる知見に基づいて完成させた。すなわち、発明者らは、上記の課題を達成するために鋭意実験検討を重ねた結果、以下のことが判明した。

【0020】(a) 線膨張係数が小さい特定のFe-Ni合金にCrを添加すると線膨張係数が大きくなる。これは、Crの添加によって合金を構成する金属結合に寄与している外殻の電子の数が変わってしまうためであると考え、線膨張係数の測定結果が整理できることがわかった。すなわち、合金を構成する金属結合に寄与している外殻の電子の数は、ある確率で分布しており必ずしも整数とは限らず、結合電子の濃度はそのため電子雲と称される。

【0021】Crを含むFe、NiまたはFe、Ni、Coを主成分とする合金では、この電子の濃度は、それぞれの質量%の関数として表すことができ、Fe-Ni-Cr系合金は下記の(11)式、Fe-Ni-Co-Cr系合金は下記の(12)式で表される。この(11)式と(12)式自体は、外殻の電子濃度と磁化の大きさの関係を示すスレータボーリング曲線と呼ばれる線図の横軸から導出できる。この各式の値が特定の範囲で低い線膨張係数を示す。これは、「温度変化による磁化の変化」が大きくなり「温度変化にともなう金属原子の振動の変化」を相殺しうようになるためと説明できる。

【0022】

$$(6Cr + 8Fe + 10Ni) / 100 \quad \dots (11)$$

$$(6Cr + 8Fe + 10Ni + 9Co) / 100 \quad \dots (12)$$

しかし、さらに実験を重ねた結果、これらは線膨張係数が小さくなるための必要条件にすぎないことがわかった。例えば、20%Cr-60%Ni-20%Fe合金の(11)式で求まる値は、線膨張係数が小さい36%Ni-64%Fe合金の(11)式で求まる値に近い値であるが、20%Cr-60%Ni-20%Fe合金の線膨張係数は小さくならない。

【0023】(b) そこで、さらに詳細に調査検討をおこなった結果、さらに今ひとつの条件として、Fe-Ni-Cr系合金については下記の(13)式、Fe-Ni-Co-Cr系合金については下記の(14)式で求まる値が特定の範囲となることが、線膨張係数が小さくなるためには必要であることがわかった。

【0024】

$$(2.7Cr + 2.2Ni) / 100 \quad \dots (13)$$

$$(2.7Cr + 2.2Ni - Co) / 100 \quad \dots (14)$$

すなわち、Fe系合金には、多くの場合、キュリー点温度と呼ばれる磁気特性が急激に変化する温度が存在す ※50

※る。常温から低温での線膨張係数が小さくなるためには、キュリー点が高すぎると好ましくなく、上記(13)、(14)の各式によりキュリー点温度も好ましい範囲に制御できることがわかった。

【0025】(c) さらには、線膨張係数は、機能材であるインバー合金等ほど低くする必要はなく、むしろ経済性に優れた耐食性構造材料として、線膨張係数の低減は最小限にとどめるとの観点から、上記(11)式と(13)式、および(12)式と(14)式の範囲を特定した。

【0026】具体的には、想定される温度差 $\Delta T$ (°C)で線膨張による歪みが降伏歪みを超えない範囲に線膨張係数が存在すれば、線膨張による負荷を吸収するための伸縮継手やU字ループ配管が不要となることから、線膨張係数 $\alpha$ と降伏歪み(降伏応力 $\sigma_{ys}$ (MPa)を縦弾性係数 $E$ (MPa)で除した値)が下記の(15)式を満たすことが構造用材料としての要件となる。

$$\alpha \times \Delta T < \sigma_{ys} / E \quad \dots (15)$$

【0027】 $\alpha \times \Delta T < \sigma_{ys} / E$  現実に使用しうる低温用として液体窒素の沸点に近い-200°Cと常温との差を考え、温度差 $\Delta T$ を250°Cと想定し、かつ縦弾性係数 $E$ はこれら成分系合金での実測値である $2 \times 10^5$  MPaを用いた。また、降伏応力 $\sigma_{ys}$ は成分の関数であり、実験によりその具体的な形を求めた。結果として、上記(9)、(10)の両式が成分依存性を示す項となっている。

【0028】(11)式と(13)式、および(12)式と(14)式の満たすべき範囲は、上記の(15)式により規定され、(15)式も成分の関数であることから、合金の化学組成に応じ、それぞれ、上記の(1)式と(2)式、(3)式と(4)式、(5)式と(6)式、(7)式と(8)式を満足させれば、耐食性、経済性および構造材料として十分な線膨張係数を兼ね備えた低熱膨張合金が得られることがわかった。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高耐食低熱膨張合金を上記のように定めた理由について詳細に説明する。なお、以下において「%」は「質量%」を意味する。

【0030】C: 0.5%以下

Cは、マトリックスであるオーステナイト相を安定にする他、固溶強化により降伏応力 $\sigma_{ys}$ を高める元素であり、上記の(9)式と(10)式を構成する元素の一つとして、上記の(1)式~(8)式にも好ましい影響(Cr、Ni、Coの含有量の許容範囲を拡大する)を与える。しかし、その含有量が0.5%を超えると、Cr炭化物の生成を招いて粒界腐食が発生しやすくなる。このため、C含有量は0.5%以下とする。好ましい上限は0.4%、より好ましい上限は0.3%である。

【0031】なお、C含有量は不純物程度と少なくともよいが、あまり少なくすると、上記の(9)式と(10)式からわかるように、(1)式~(8)式の範囲が狭くなり、そ

の分他の合金元素をより多くする必要があり、なかでも後述するC<sub>o</sub>を含むFe-Ni-C<sub>o</sub>-Cr系合金の場合、高価なC<sub>o</sub>の添加量を多くする必要が生じ、構造用材料としての経済性が損なわれる。このため、Fe-Ni-C<sub>o</sub>-Cr系合金のC含有量は0.01%以上、より好ましくは0.05%以上とするのが望ましい。

【0032】Si: 0.6%以下

Siは、脱酸剤として添加されるが、その含有量が0.6%を超えると、低融点共晶物の生成を招いて合金製造時に割れが発生しやすくなる。このため、Si含有量は0.6%以下とする。好ましい上限は0.4%、より好ましい上限は0.3%である。

【0033】Mn: 1.5%以下

Mnは、上記のSiと同様に、脱酸剤として添加されるが、その含有量が1.5%を超えると、靱性および耐食性の低下を招く。このため、Mn含有量は1.5%以下とする。好ましい上限は0.6%、より好ましい上限は0.3%で、この場合には靱性が向上する。

【0034】P: 0.02%以下

Pは不純物であり、過剰なPは製造時の熱間割れ感受性を高めるため0.02%以下とする。なお、P含有量は少なれば少ないほどよいが、極度の低減は製造コストの上昇を招くので、低減するとしても0.001%程度の低減に留めるのがよい。

【0035】S: 0.01%以下

Sは不純物であり、過剰なSは、上記のPと同様に、製造時の熱間割れ感受性を高めるため0.01%以下とする。なお、S含有量は少なれば少ないほどよいが、極度の低減は製造コストの上昇を招くので、低減するとしても0.0005%程度の低減に留めるのがよい。

【0036】Cr: 2~25%

Crは、耐食性を確保するために不可欠の元素であり、最低でも2%以上必要である。なお、Cr含有量は、使用環境に応じて調整され、厳しい腐食環境で使用される場合には当然多くされる。しかし、過剰なCrは線膨張係数を著しく大きくする。特に、後述するC<sub>o</sub>を含むFe-Ni-C<sub>o</sub>-Cr系合金の場合、Crによる線膨張特性の劣化を避けるためには高価なC<sub>o</sub>の多量添加を余儀なくされ、構造用材料としての経済性が損なわれる。このため、Cr含有量は2~25%とする。好まし範囲は2~20%、より好ましい範囲は2~15%である。

【0037】Ni: 10~50%

Niは、完全オーステナイト組織とするために必要な元素であり、最低でも10%以上必要である。しかし、過剰なNiは線膨張係数を大きくし、本発明の目的を損なう。このため、Ni含有量は10~50%とした。好ましい範囲は20~50%、より好ましい範囲は25~45%である。

【0038】N: 0.04%以下

Nは、マトリックスであるオーステナイト相を安定にす

る他、固溶強化により降伏応力 $\sigma_{ys}$ を高める元素であり、上記の(9)、(10)式を構成する元素の一つとして(1)式~(8)式にも好ましい影響(Cr、Ni、C<sub>o</sub>の含有量の許容範囲を拡大する)を与える。しかし、その含有量が0.04%を超えると、Cr窒化物の生成を招いて粒界腐食が発生しやすくなる。このため、N含有量は0.04%以下とする。好ましい上限は0.02%、より好ましい上限は0.01%である。

【0039】C<sub>o</sub>: C<sub>o</sub>は、添加しなくてもよい。添加すれば、上記のNiと同様に、組織を完全オーステナイト組織にする他、線膨張係数を低くする作用がある。このため、これらの効果、なかでも耐食性向上のために上記のCrを多量添加した際により高くなる線膨張係数をできるだけ低くしたい場合に添加することができ、その効果は0.8%以上で顕著になる。しかし、C<sub>o</sub>は高価な元素で、過剰な添加は構造用材料としての経済性を損なう。したがって、添加する場合のC<sub>o</sub>含有量は0.8~30%とするのがよい。好ましい範囲は0.8~25%、より好ましい範囲は0.8~15%である。

【0040】Mo、Nb、Ti、Zr: これらの元素は添加しなくてもよい。添加すれば、いずれの元素も、固溶強化により降伏応力 $\sigma_{ys}$ を高め、上記の(10)式を構成する元素の一つとして(3)式と(4)式、および(7)式と(8)式に好ましい影響(Cr、Ni、C<sub>o</sub>の含有量の許容範囲を拡大する)を与える。このため、その効果を得たい場合には、いずれか1種を単独または2種以上を複合で添加することができ、その効果は、Moでは0.1%以上、Nb、TiおよびZrでは、いずれも0.05%以上で顕著になる。しかし、2%を超える過剰なMo、4%を超える過剰なNb、TiおよびZrは、いずれも線膨張係数の増大を招く。したがって、添加する場合のこれらの元素の含有量は、Moについては0.1~2%、Nb、TiおよびZrについては、いずれも0.05~4%とするのがよい。なお、Moについては、耐食性を向上させる効果もある。

【0041】本発明の合金は、合金の化学組成に応じ、それぞれ、上記の(1)式と(2)式、(3)式と(4)式、(5)式と(6)式、(7)式と(8)式を同時に満足する必要があることは前述した通りである。すなわち、合金の化学組成に応じ、それぞれ、上記の(1)式と(2)式、(3)式と(4)式、(5)式と(6)式、(7)式と(8)式を同時に満たさない場合には、構造用材料として必要な所望の低膨張特性が確保できない。このことは、後述する実施例の結果からも明らかである。

【0042】以上に説明した本発明の高耐食低熱膨張合金の残部は実質的にFeであるが、前述した元素以外に、例えばCu、Al、Mg、Ca等の元素が不純物として合計で0.5%までであれば含まれていてもよい。

【0043】また、その合金は、常法に従って溶製、鋳造し、熱間圧延等の方法を用いて所定の製品に成形す

ばよく、その製造条件にこの種の汎用合金以上の特別な制約は一切ない。

#### 【0044】

【実施例】表1に示す化学組成を有する20種類の合金を溶製し、得られた鋳片を熱間加工して厚さ10mmの板材とし、各板材から、図1に示す形状寸法の引張試験片1を2個ずつ採取した。

【0045】各板材から採取した2個の引張試験片のうちの1つは、そのまま液体窒素（温度：-196℃）中に30分間浸漬した後、室温での引張試験に供して伸び量を調べた（試験1）。

【0046】他の1つは、図2に示す形状寸法の鋼製の枠材2の開口部2aの中央部に、枠材2とともに54℃に予熱して図に示すように溶接固定した。その際、試験片1の外側には、ステンレス鋼製のガス導管3が接続された厚さ5mmの2分割型の蓋材4によってその両端を気密シールするようにした外径38mm、肉厚3mm、長さ190mmのステンレス鋼管5を配置した。次いで、図示は省略するが、枠材2にリボンヒータを巻き付けてその温度を54℃に保ちながら、ガス導管3を用いてステンレス鋼管5の管内に液体窒素を循環させて試験片1を-196℃に冷却して30分間保持した後には枠材2から試験片1を取り出し、室温での引張試験に供して伸び量を調べた（試験2）。

【0047】そして、試験1における伸び量 $E_{11}$ に対する試験2における伸び量 $E_{12}$ の比（ $E_{12}/E_{11}$ ）を調べ、その比（ $E_{12}/E_{11}$ ）が95%以上のものを熱膨張特性が良好「○」、95%未満のものを熱膨張特性が不良「×」として評価し、その結果を表1に併せて示した。

【0048】ここで、試験2は、枠材2で拘束された状態で54℃から-196℃にまで冷却された際の熱歪みによる塑性変形の有無を、引張試験後の伸び量 $E_{12}$ により評価する試験であり、拘束冷却時に塑性変形が生じていれば、その伸び量 $E_{12}$ は試験1によった場合の伸び量 $E_{11}$ に比べて小さくなる。

【0049】一方、試験2による伸び量 $E_{12}$ が試験1によった場合の伸び量 $E_{11}$ と等しければ、試験2の拘

束冷却時に塑性変形が生じていないことになり、その線膨張係数は降伏強さの関係が前述の(15)式を満足するほど十分に小さいといえる。

【0050】したがって、構造用材料として使用する際には、温度による歪み吸収対策が不必要となり、冷却時の拘束の有無が、材料の伸び値に与える影響の差違により、本発明の目的とする効果が得られているか否かを確認できる。

【0051】表1に示す結果から明らかなように、本発明で規定する要件を満たすNo. 1～15の合金は、両端を完全に拘束して250℃の温度差の冷却サイクルを受けても塑性変形による伸び値の低下がいずれも95%以上と小さく熱膨張特性が良好で、U字ループや伸縮継手のような温度差による歪みを吸収する構造を必要とせず、構造用材料として用いることができることがわかる。

【0052】これに対して、本発明で規定する要件を満たさないNo. 16～20の合金は、Crの添加にともなうNi、Co量の適正化とC、N、Mo、Nb、Zr、Tiによる強度調整が不十分であるため、両端を完全に拘束して250℃の温度差の冷却サイクルを受けた際に降伏歪み以上の塑性変形が生じて伸び値がいずれも95%未満にまで低下し、熱膨張特性が不良で、一般の材料と同様に、U字ループや伸縮継手のような温度差による歪みを吸収する構造を必要とし、構造用材料として用いることができないことがわかる。

【0053】具体的に説明すると、No. 16の合金は本発明で規定する(2)式、No. 17および20の合金は本発明で規定する(5)式を満たすものの、(1)式または(6)式を満たさず、Cr添加にともなうNi、Co量の調整が不十分のために線膨張係数が十分に小さくならなかった。また、No. 18の合金は本発明で規定する(1)式は満たすものの(2)式を満たさず、No. 19の合金は本発明で規定する(5)式は満たすものの(6)式を満たさず、Cr添加にともなうNi、Co量の調整が不十分のために線膨張係数が十分に小さくならなかった。

#### 【0054】

【表1】



表 1

	化 学 組 成 (質量%)												式 値		試験後
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Co	N	Fe	その他	他の不純物	式 1	式 2	伸び値
1	0.020	0.22	0.57	0.012	0.002	36.00	2.50	0.96	0.011	59.65	—	0.055	-4.24	6.98	○
2	0.022	0.32	0.59	0.010	0.002	34.94	3.56	1.01	0.011	59.48	—	0.055	-6.61	7.18	○
3	0.022	0.20	0.45	0.010	0.002	35.58	5.52	4.14	0.011	54.01	—	0.055	-5.41	8.84	○
4	0.022	0.17	0.55	0.011	0.002	35.31	9.25	9.59	0.011	45.03	—	0.054	-6.87	11.70	○
5	0.020	0.26	0.60	0.009	0.002	34.72	13.64	18.90	0.011	31.78	—	0.058	-7.73	11.31	○
6	0.021	0.14	0.56	0.011	0.002	33.96	16.95	25.48	0.011	22.83	—	0.035	-7.80	11.62	○
7	0.120	0.27	0.48	0.009	0.002	34.69	5.54	2.94	0.001	55.94	—	0.008	-6.62	7.63	○
8	0.178	0.30	0.45	0.010	0.002	37.31	7.65	0.99	0.001	53.10	—	0.009	-6.65	12.24	○
9	0.019	0.30	0.53	0.010	0.002	38.07	4.85	4.99	0.001	49.35	Mo:1.50	0.378	-7.99	9.98	○
10	0.019	0.27	0.42	0.010	0.002	35.15	7.12	1.97	0.037	55.00	—	0.002	-7.76	10.55	○
11	0.020	0.30	0.46	0.011	0.002	38.78	6.37	5.08	0.001	47.51	Nb:1.46	0.006	-8.29	12.52	○
12	0.020	0.14	0.51	0.009	0.002	39.25	8.01	0.80	0.001	40.58	Zr:1.59	0.088	-7.21	12.81	○
13	0.020	0.29	0.47	0.012	0.002	36.94	7.55	6.98	0.001	46.90	Ti:0.83	0.005	-7.82	11.23	○
14	0.021	0.18	0.46	0.008	0.002	33.89	2.50	—	0.001	62.93	—	0.008	-6.09	5.45	○
15	0.020	0.19	0.45	0.010	0.002	36.25	1.99	—	0.001	59.37	Mo:1.18 Ti:0.53	0.007	-9.15	6.75	○
16	0.020	0.29	0.59	0.010	0.002	32.22	6.33	—	0.001	60.53	—	0.007	*-12.31	8.67	×
17	0.019	0.34	0.51	0.010	0.002	42.14	7.25	20.24	0.001	29.29	—	0.198	* 6.27	10.65	×
18	0.019	0.28	0.54	0.009	0.002	37.31	6.45	—	0.001	55.35	—	0.039	-7.31	*14.24	×
19	0.019	0.23	0.43	0.015	0.002	36.88	7.80	1.00	0.001	53.62	—	0.003	-7.94	*15.06	×
20	0.021	0.23	0.55	0.009	0.002	29.85	2.82	0.51	0.011	65.95	—	0.047	*-10.43	1.29	×

注1) 式1:  $(Cr+8Fe+10Ni+9Co-870) / [2+3.3C+7.2N+0.08 (Mo+Nb+Zr) +0.15Ti]$ 。  
 式2:  $(2.7Cr+2.2Ni-Co-70) / [2+3.3C+7.2N+0.08 (Mo+Nb+Zr) +0.15Ti]$ 。

注2) \* 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【発明の効果】本発明の合金は、十分な耐食性と低熱膨張特性を兼ね備えており、しかも安価であるので構造用材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

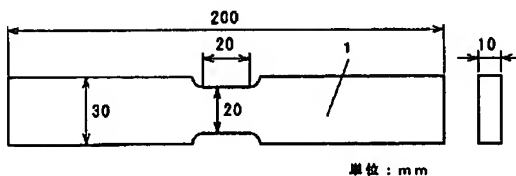
【図1】実施例において使用した試験片の形状、寸法を示す模式図である。

【図2】実施例における拘束引張試験方法を説明するための模式図である。

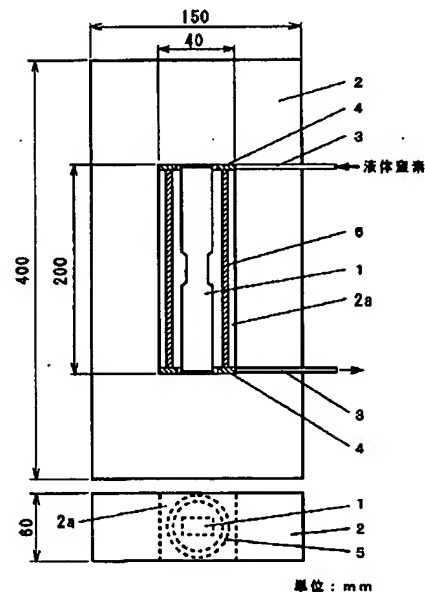
\* 【符号の説明】

- 1: 試験片、
- 2: 棒材、
- 2a: 開口部、
- 3: ガス導管、
- 4: 蓋材
- 5: ステンレス鋼管。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 竹田 貴代子  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
住友金属工業株式会社内

(72)発明者 富田 俊郎  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
住友金属工業株式会社内